

PHOTOSENSITIVE AND HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2001042509
Publication date: 2001-02-16
Inventor: NAKAMURA TATSUO; OHASHI HIDEKAZU; KUNIDA KAZUTO
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- **international:** G03F7/00; B41M5/00; B41M5/26; B41N1/14; G03F7/004
- **european:**
Application number: JP19990213585 19990728
Priority number(s):

Abstract of JP2001042509

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure superior sensitivity, shelf stability and development latitude by successively disposing a 1st layer containing a water-insoluble and alkaline water-soluble polymer and a 2nd layer having a polarity changing material which changes from a lipophilic material into a hydrophilic material under heat on a substrate.

SOLUTION: A 1st layer containing a water-insoluble and alkaline water-soluble polymer and a 2nd layer having a polarity changing material which changes from a lipophilic material into a hydrophilic material under heat are successively disposed on a substrate. Since the polarity changing material is used in the surface layer which generates large heat, the penetrating property of a developing solution is enhanced, the difference in dissolution rate between exposed and unexposed parts is increased and high sensitivity is ensured. The developing solution penetrates from the surface layer to the interface of the substrate even after preservation because of its high penetrating property and develops even the water-insoluble and alkaline water-soluble polymer highly associated near the interface and shelf stability is improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-42509

(P2001-42509A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	F 2 H 0 8 6
5/26		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
B 4 1 N 1/14		G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 1 1 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5		5 2 1 2 H 1 1 4
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 45 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-213585

(22) 出願日 平成11年7月28日 (1999.7.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 達夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 大橋 秀和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 感度と現像ラチチュードと保存安定性とに優れた記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、水不溶性且つアルカリ水可溶性の高分子を含有する第一層と、熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料を有する第二層をこの順で設けた感光感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、水不溶性且つアルカリ水可溶性の高分子を含有する第一層と、熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料を有する第二層をこの順で設けた感光感熱記録材料。

【請求項2】 前記第一層及び／又は第二層が赤外線吸収剤を含有する請求項1記載の感光感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光感熱記録材料 10 に関し、特に、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる感光感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】赤外線レーザーを用いた画像形成材料では、レーザー光を熱に変換し、画像を形成している。この際、画像形成材料内で熱が拡散するため、基板界面付近では十分に温度が上昇しない傾向が見られた。また、アルカリ水可溶性高分子化合物を含有した赤外線レーザー対応の画像形成材料では、保存により高分子の会合 20 が強化され、現像性が低下する問題があり、特に温度上昇の少ない基板界面で現像性が低下し、保存により低感度化する問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、保存安定性及び現像ラチチュードに優れた感光感熱記録材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、感光感熱記録材料の構成成分に着目して鋭意検討した結果、熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料を発熱の 30 大きい表面の層に使用することにより、以下のことが得られることを見出した。即ち、現像液の浸透性が高くなり、そのため露光部と未露光部の溶解速度の差が大きくなり、記録材料の高感度化が可能となった。また、保存後も、表面の層からの現像液の浸透性が高いため、基板界面まで現像液が浸透し界面付近で会合が強化した水不溶性且つアルカリ水可溶性高分子（以下、単に「アルカリ水可溶性高分子」ということがある。）も現像が可能となり、保存安定性が改良される。さらに、アルカリ水 40 可溶性高分子の層を設けることで、十分な耐刷性が得られる。即ち、前記目的は、支持体上に、水不溶性且つアルカリ水可溶性の高分子を含有する第一層と、熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料を有する第二層をこの順で設けた感光感熱記録材料により達成される。

【0005】本発明の感光感熱記録材料の第一層及び／又は第二層は赤外線吸収剤を含有することが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光感熱記録材料 50

について詳細に説明する。

【0007】〔（A）水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子〕本発明では、支持体上に水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子、即ち、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を含有し、光又は熱の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する第一層が設けられる。従って、本発明の感光感熱記録材料はアルカリ性の現像液で現像可能なものである。中でも、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0008】（1）フェノール基（ $-Ar-OH$ ）

（2）スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）

（3）置換スルホンアミド系酸基（以下、「活性イミド基」という。）

〔 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NH-SO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$ 〕

（4）カルボン酸基（ $-CO_2H$ ）

（5）スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）

（6）リン酸基（ $-OPO_3H_2$ ）

【0009】上記（1）～（6）中、 Ar は置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、 R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0010】上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、（1）フェノール基、（2）スルホンアミド基および（3）活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、（1）フェノール基または（2）スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0011】上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

（1）フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 m -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 m -/ p -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール（ m -、 p -、または m -/ p -混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることでもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0012】フェノール基を有する化合物としては、フ

フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0013】具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等が挙げられる。

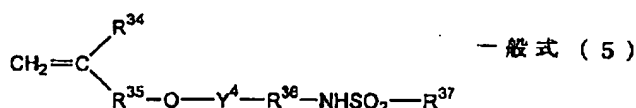
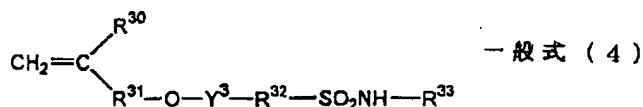
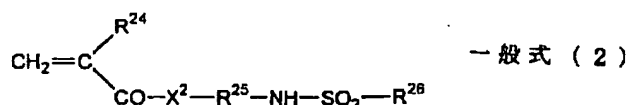
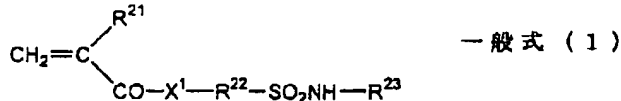
【0014】アルカリ水溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が*

* $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0015】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(1)～(5)で表される化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】



【0017】〔式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に-O-または-NR²⁷-を表す。R²¹、R²⁴は、それぞれ独立に水素原子または-CH₃を表す。R²²、R²⁵、R²⁹、R³²及びR³⁶は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。R

²³、R²⁷及びR³³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、R²⁶、R³⁷は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。R²⁸、R³⁰及び

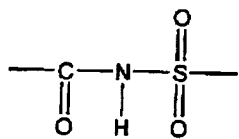
$R^{3'}$ は、それぞれ独立に水素原子または $-CH_3$ を表す。 R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ独立に単結合、または $-CO-$ を表す。]

【0018】一般式(1)～(5)で表される化合物のうち、本発明の感光感熱記録材料では、特に、 m -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0019】(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0020】

【化2】



【0021】具体的には、 N -(p -トルエンスルホンル)メタクリルアミド、 N -(p -トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0022】(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0023】上記アルカリ水可溶性高分子のうち、

(1) フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子であることが好ましい。

【0024】本発明の感光感熱記録材料に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類の

みである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0025】共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0026】前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。本発明では、化合物を共重合して共重合体を形成する場合、その化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記(m1)～(m12)に挙げる化合物を例示することができる。

【0027】(m1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、 N -ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、 N -ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0028】(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -エチルアクリルアミド、 N -ヘキシルメタクリルアミド、 N -シクロヘキシルアクリルアミド、 N -ヒドロキシエチルアクリルアミド、 N -フェニルアクリルアミド、 N -ニトロフェニルアクリルアミド、 N -エチル- N -フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

10

20

30

40

50

【0029】(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0030】(m10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0031】本発明の感光感熱記録材料に用いるアルカリ水可溶性高分子としては、単独重合体、共重合体の別に関わらず、重量平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ で、数平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ の範囲にあるものが感度および現像ラチチュードの点で好ましく、また、多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものが好ましい。

【0032】本発明において共重合体を用いる場合、その主鎖および/または側鎖を構成する、前記(1)~

(6)より選ばれる酸性基を有する化合物に由来する最小構成単位と、主鎖の一部および/または側鎖を構成する、(1)~(6)の酸性基を含まない他の最小構成単位と、の配合重量比は、現像ラチチュードの観点から、50:50~5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60~10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【0033】前記アルカリ水可溶性高分子は、それぞれ1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよく、第二層を構成する材料の全固形分中、30~99重量%の範囲で用いるのが好ましく、40~95重量%の範囲で用いるのがより好ましく、更には50~90重量%の範囲で用いることが特に好ましい。アルカリ水可溶性高分子の上記使用量が30重量%未満である場合には、記録層の耐久性が悪化する傾向にあり、また、99重量%を越える場合には、感度、耐久性が低下する傾向があるためそれぞれ好ましくない。

【0034】本発明で使用されるアルカリ水可溶性高分子の合成の際に用いることができる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチル

エーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いることができる。

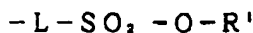
【0035】[(B) 熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料] 第二層は、熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料を含有する。熱により親油性から親水性に変化する極性変換材料とは、常温の水に対して膨潤又は溶解等の親和性を示さない状態から水に対する親和性を示す状態に変化する材料である。この変化には化学反応を伴っても伴わなくても構わないが、化学反応するものが極性変換の程度が大きいため好ましい。このような極性変換反応としては熱により親水性の基が生成する反応が挙げられる。親水性の置換基としては、ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸、スルホンアミド、フェノール等の酸性基や、水酸基、アミノ基等や、アンモニウム塩等のオニウム塩が挙げられ、熱の作用によりこのような置換基が発現する反応が好ましい。このような極性変換材料としては、特開平7-186562号記載のカルボン酸エステル、特開平9-240148号、特開平4-44895号、同8-3463号、同8-156401号記載のホトクロミック化合物、特開昭51-115101号記載の無機化合物、特開平10-282672号記載のスルホン酸を発生可能な化合物が挙げられる。また、熱により上記親水基が発生する保護基も好適に用いられ、このような保護基はProtective Groups in Organic Synthesis (Greene Theodora W., Wuts Peter G.M.著、Wiley-Interscience Publication出版)、Protecting Groups (Philip J. Kocienski著、George Thieme Verlag Stuttgart出版)に記載されているものが挙げられる。これらは高分子であっても、低分子であっても構わない。反応温度は80℃以上300℃以下が好ましく、特に好ましくは120℃から200℃である。反応温度が低いと保存安定性が低くなり、反応温度が高いと低感度になる。このような材料のなかでも、スルホン酸を発生可能なものが好ましく、そのようなものとしてスルホン酸発生型高分子化合物が挙げられる。

【0036】スルホン酸発生型高分子化合物は、加熱によりスルホン酸を発生させる官能基を有していれば、特に、制限はなく、スルホン酸を発生させる官能基を主鎖に有していても、側鎖に有していても良いが、合成適性の点で、下記一般式(6)、(7)又は(8)で示される官能基を側鎖に有する高分子化合物が好ましい。

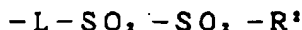
【0037】

【化3】

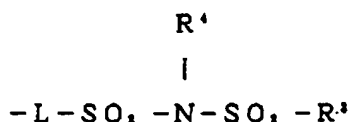
一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



【0038】式中、Lは一般式(6)、(7)又は(8)で示される官能基をポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表し、 R^1 は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は環状イミドを示し、 R^2 、 R^3 は置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換アルキル基を示し、 R^4 は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は $-SO_2-R^3$ を示し、 R^3 は置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換アルキル基を示す。

【0039】以下に、前記一般式(6)、(7)又は(8)で示される官能基の少なくともいずれかを有する高分子化合物について、更に、具体的に説明する。

【0040】 $R^1 \sim R^5$ がアリール基若しくは置換アリール基を表わすとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式(ヘテロ)アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等の炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としては、ビリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントニン基、カルバゾール基等の炭素数3~20、ヘテロ原子数1~5を含むものが用いられる。 $R^1 \sim R^5$ がアルキル基若しくは置換アルキル基を表わすとき、当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1から25までのものが用いられる。

【0041】 $R^1 \sim R^5$ が置換アリール基、置換ヘテロアリール基、置換アルキル基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロ

ゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニル基等の炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基若しくはアリールオキシカルボニル基、水酸基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基、*t*-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基、*t*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ビラニルオキシ基等のエーテル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換、非置換のアミノ基、メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基、ビニル基、スチリル基等のアルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、フェニル基、ナフチル基のようなアリール基、ビリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また $R^1 \sim R^5$ が置換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換基として前述の他にもメチル基、エチル基等のアルキル基を用いることができる。

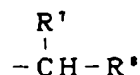
【0042】 R^1 が環状イミド基を表すとき、環状イミドとしては、琥珀酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキサジカルボン酸イミド、ノルボルネンジカルボン酸イミド等の炭素原子4~20までのものを用いることができる。

【0043】前記一般式(6)において、 R^1 としては、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、2級若しくは3級の分岐状のアルキル基、環状アルキル基及び環状イミドが好ましく、感度と経時安定性とを両立できるという点で、下記一般式(9)で表される2級アルキル基がより好ましい。

【0044】

【化4】

一般式(9)



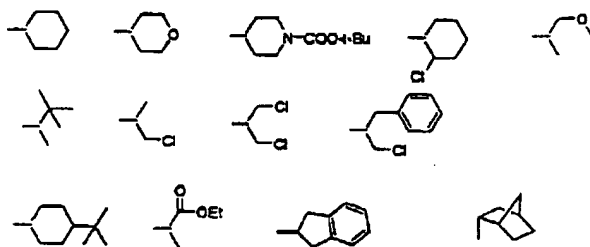
【0045】式中、 R^6 、 R^7 は置換若しくは無置換アルキル基を表す。また、 R^6 、 R^7 はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。

【0046】 R^6 、 R^7 は置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換アリール基を表し、また、 R^6 、 R^7 はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。 R^6 、 R^7 が置換もしくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル

* フォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基、メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基、ビニル基、スチリル基などのアルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基、フェニル基、ナフチル基のようなアリール基、ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、 R^6 、 R^7 が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることがで

【0048】上記の R^6 、 R^7 としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換された2級のアルキル基、もしくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などの2級のアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換された2級のアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CHR^6R^7$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

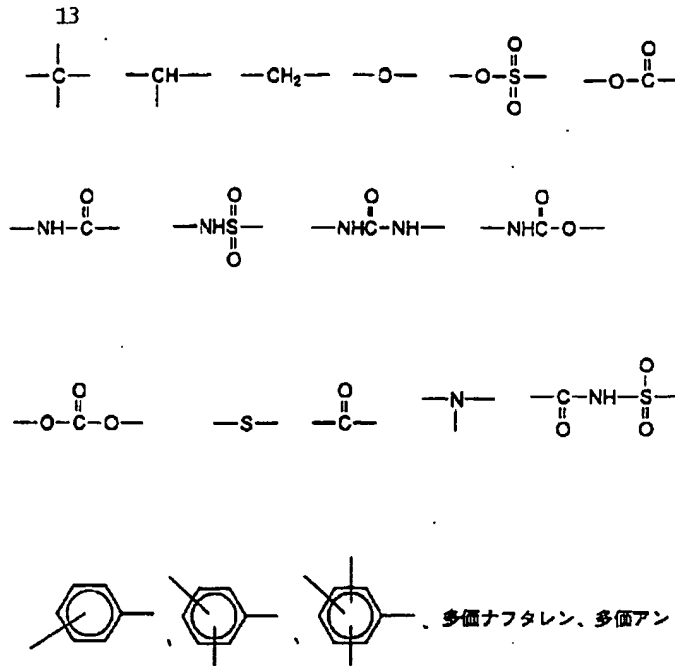
【化5】



個までの窒素原子、0 個から50 個までの酸素原子、1 個から100 個までの水素原子、及び0 個から20 個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【化6】

【0051】Lで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10



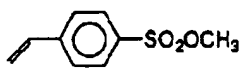
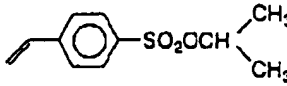
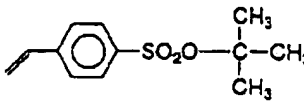
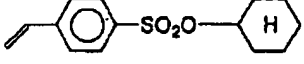
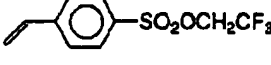
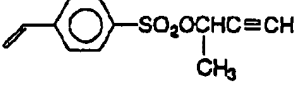
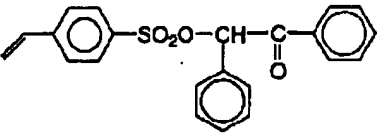
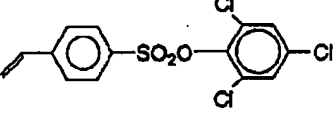
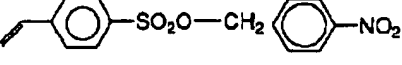
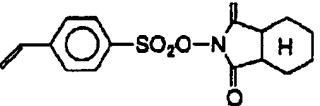
【0053】多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシ

ルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【0054】一般式(6)～(8)に示す官能基を側鎖に有する高分子化合物の合成に好適に使用されるモノマーの具体例を以下に示す。

【0055】

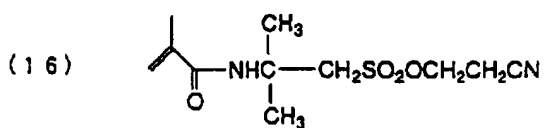
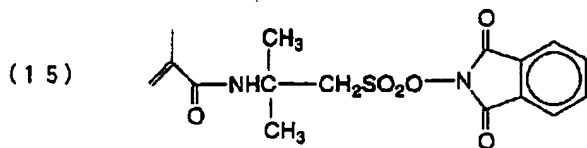
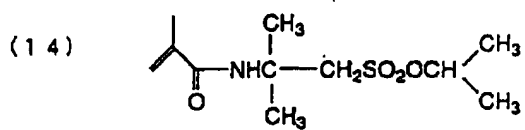
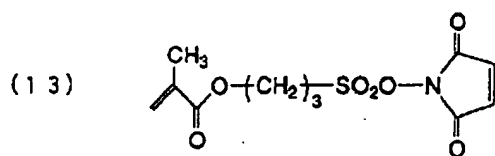
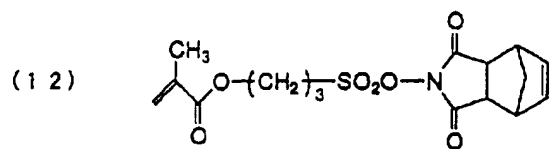
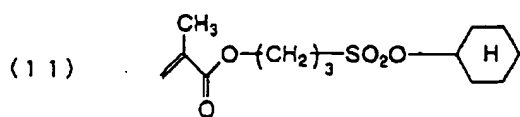
【化7】

- (1) 
- (2) 
- (3) 
- (4) 
- (5) 
- (6) 
- (7) 
- (8) 
- (9) 
- (10) 

【0056】

【化8】

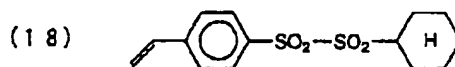
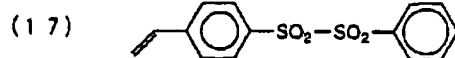
17



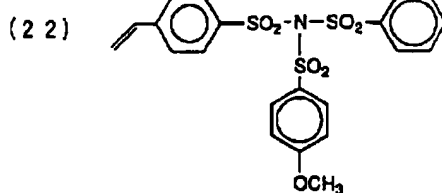
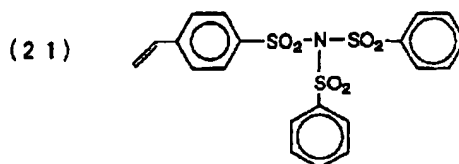
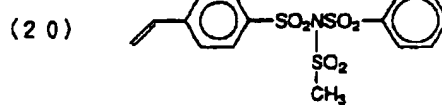
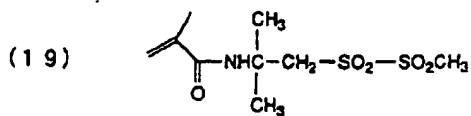
【0057】

18

【化9】



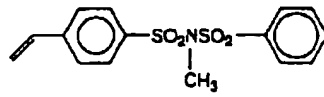
10



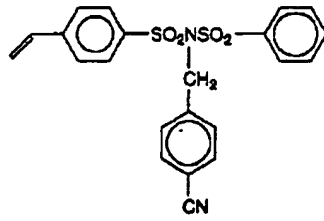
30 【0058】

【化10】

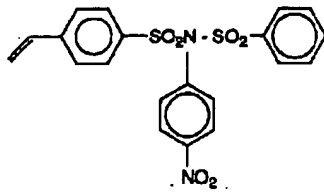
(23)



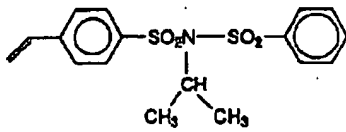
(24)



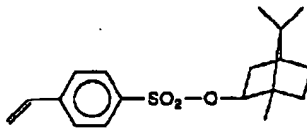
(25)



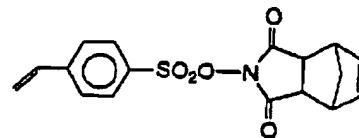
(26)



(27)

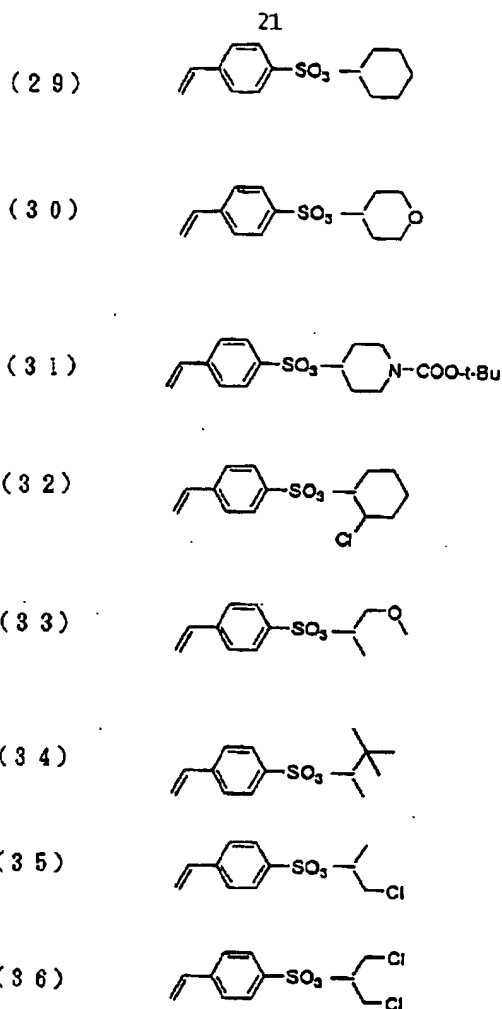


(28)



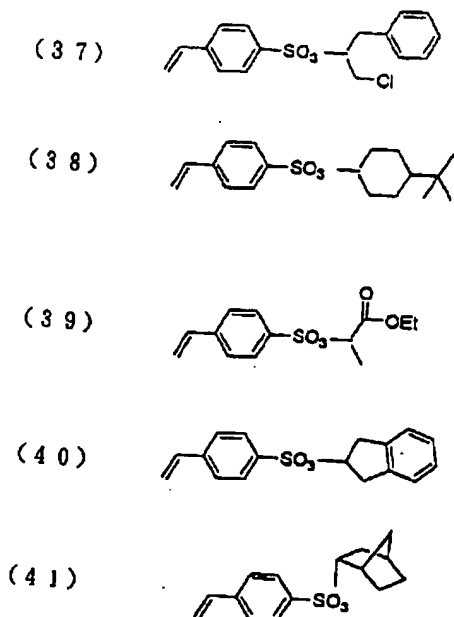
【0059】

【化11】



【0060】

【化12】



【0061】本発明では、好ましくは一般式(6)～(8)で表される官能基を有するモノマーの内、少なくともいづれか一つをラジカル重合することにより得られ

10

20

30

40

る高分子化合物を使用する。このような高分子化合物として、一般式(6)～(8)で表される官能基を有するモノマーの内一種のみを用いた単独重合体を使用してもよいが、2種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。本発明において、さらに好適に使用される高分子化合物は、上記モノマーと他の公知のモノマーとのラジカル重合により得られる共重合体である。

【0062】他のモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミド、オメガ-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート等の架橋反応性を有するモノマーが好ましい。また、共重合体に用いられる他のモノマーとして、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。

【0063】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-, i-, sec-又はt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0064】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-, i-, sec-又はt-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、

メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-（ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0065】アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（スルファモイルフェニル）アクリルアミド、N-（フェニルスルホニル）アクリルアミド、N-（トリルスルホニル）アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0066】メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（スルファモイルフェニル）メタクリルアミド、N-（フェニルスルホニル）メタクリルアミド、N

-（トリルスルホニル）メタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0067】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

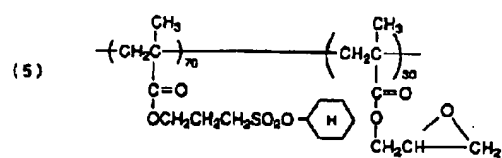
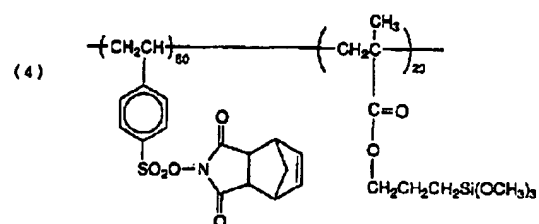
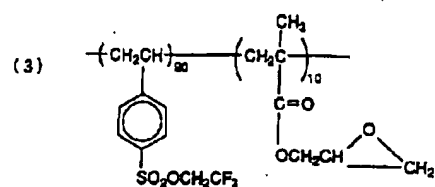
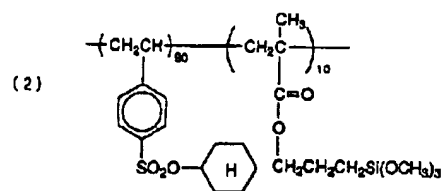
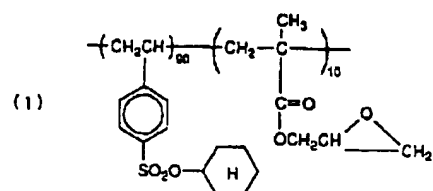
【0068】スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

【0069】これらの他のモノマーのうち特に好適に使用されるのは、C20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリロニトリルである。共重合体の合成に使用される一般式（6）～（8）で表される官能基を含むモノマーの割合は、5～99重量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～95重量%である。

【0070】以下に、一般式（6）～（8）に示す官能基を側鎖に有する高分子化合物の具体例を示す。

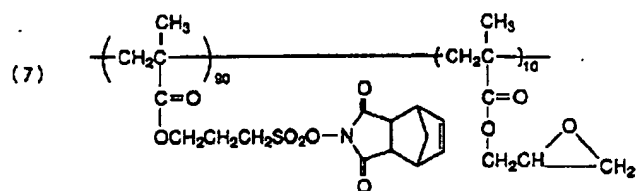
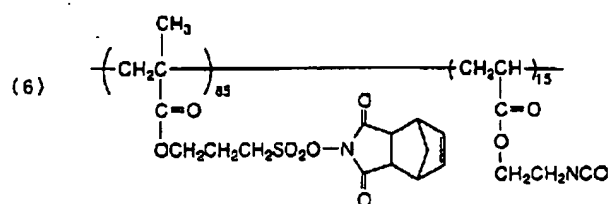
【0071】

【化13】



[0072]

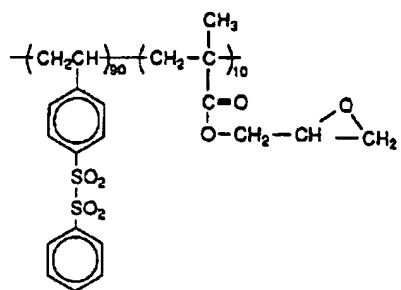
30 [化14]



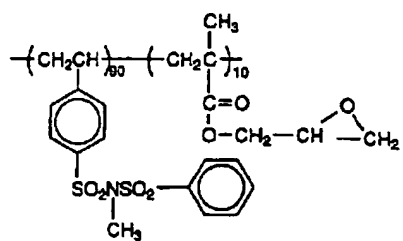
[0073]

[化15]

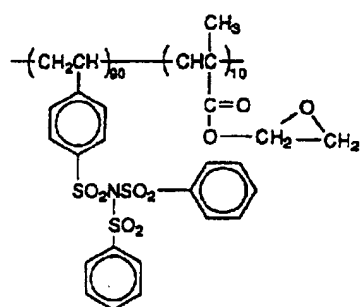
(8)



(9)



(10)



【0074】

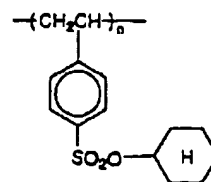
【化16】

10

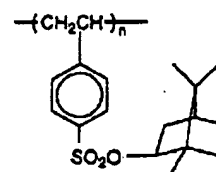
20

30

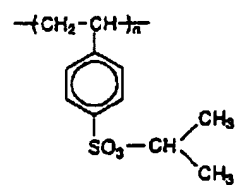
(11)



(12)

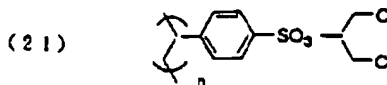
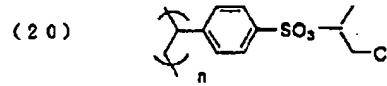
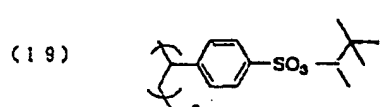
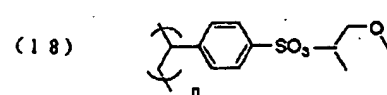
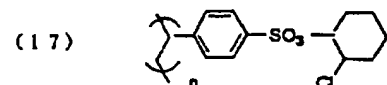
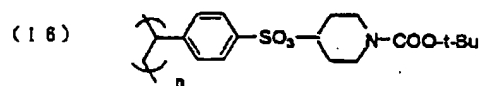
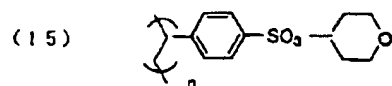
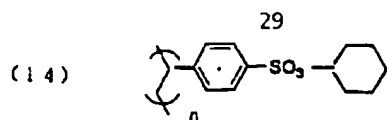


(13)



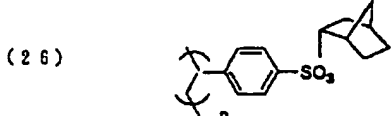
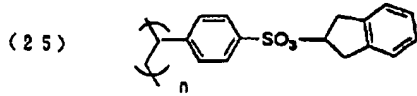
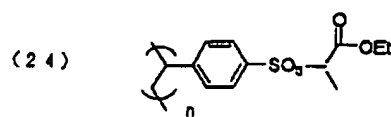
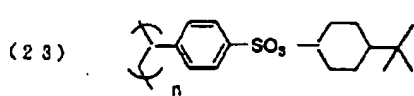
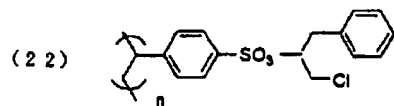
【0075】

【化17】



【0076】

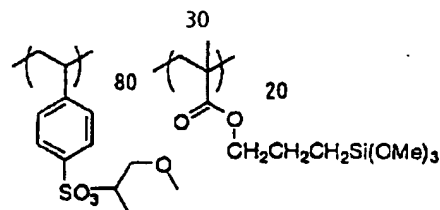
【化18】



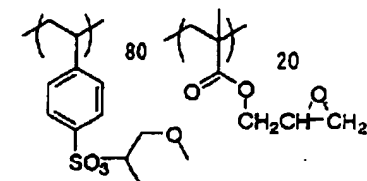
【0077】

【化19】

(27)

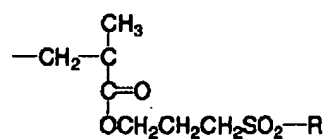


(28)

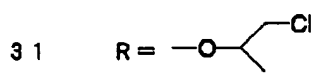
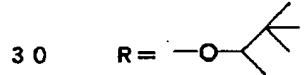
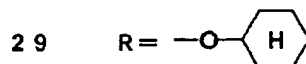


【0078】

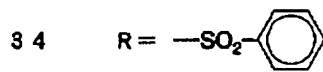
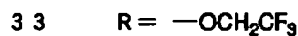
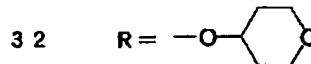
【化20】



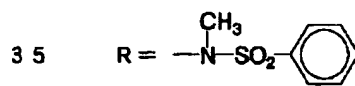
20



30



40



【0079】式中の数字は高分子化合物のモル組成を表す。

【0080】また、一般式(6)～(8)で表される官能基の少なくともいずれか一つを有する高分子化合物の重量平均分子量は好ましくは2000以上であり、更に好ましくは5000～30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、更に好ましくは10000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量

／数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1～10の範囲である。これらの高分子化合物は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0081】上記スルホン酸発生型高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。上記スルホン酸発生型高分子化合物を合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0082】上記スルホン酸発生型高分子化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。これらスルホン酸発生型高分子化合物は、画像記録材料全固形分の50～90重量%、好ましくは70～90重量%の割合で使用することができる。添加量が50重量%未満の場合は、印刷画像が不鮮明になる。また添加量が90重量%を超える場合は、レーザ露光による画像形成が十分でなくなる。

【0083】また、上記スルホン酸発生型高分子化合物と、特願平9-10755号明細書に記載の酸発生剤、特願平9-26877号明細書に記載の塩基発生剤とを併用することもできる。

【0084】〔(C)赤外線吸収剤〕本発明の感光感熱記録材料における第一及び／又は第二層は赤外線吸収剤を含有することが好ましい。赤外線吸収剤としては、高分子の構成単位間におけるボジ作用(未露光部は現像抑制され、露光部ではそれが解除または消失される)を及ぼす必要がある点で、オニウム塩型構造を有するものを使用することが好ましい。具体的には、シアニン色素、ビリリウム塩等の染料を好適に用いることができる。

【0085】好ましい上記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0086】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、さらに、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ビリリウム塩、特開昭57-14264

5号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0087】また、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料も好ましい染料として挙げることができる。

【0088】さらに、特願平10-79912号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造が無く、アニオン構造を有するものを指す。例えば、(c1)アニオン性金属錯体、(c2)アニオン性カーボンブラック、(c3)アニオン性フタロシアニン、さらに(c4)下記一般式(10)で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、或いは、多価の陽イオンである。

【0089】

【化21】



【0090】〔G_a⁻はアニオン性置換基を表し、G_bは中性の置換基を表す。X^{m+}は、プロトンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。〕

【0091】ここで、(c1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属および配位子全体でアニオンとなるものを指す。

【0092】(c2)アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

【0093】このアニオン性カーボンブラックのアニオン性基に、対カチオンとしてオニウム塩がイオン結合してなるアニオン性赤外線吸収剤は本発明に好適に用いられるが、カーボンブラックにオニウム塩が吸着した吸着物は、本発明において好適に用いられるアニオン性赤外線吸収剤には包含されず、また、単なる吸着物では本発明の効果は得られない。

【0094】(c3)アニオン性フタロシアニンは、フ

10

20

30

40

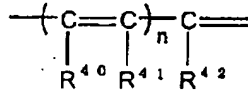
50

タロシアニン骨格に、置換基として先に(c2)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを指す。

【0095】次に、前記(c4)一般式(10)で表される化合物について、詳細に説明する。一般式(10)中、Mは共役鎖を表し、この共役鎖Mは置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖Mは、下記式で表すことができる。

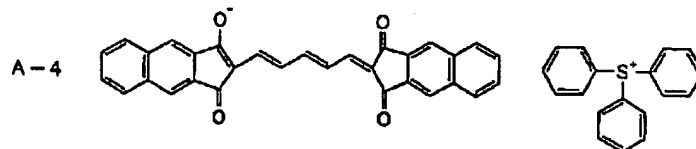
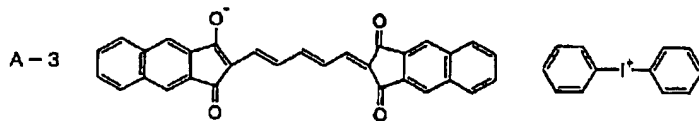
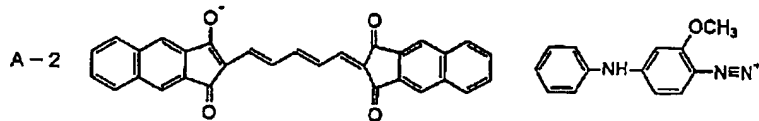
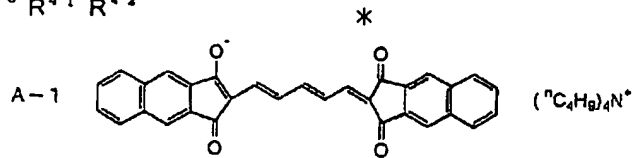
【0096】

【化22】



10 【0099】

【化23】



【0100】

【化24】

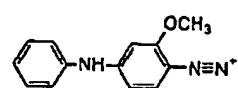
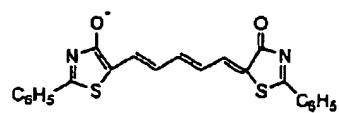
*【0097】〔式中、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1～8の整数を表す。〕

【0098】上記一般式(10)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のA-1～A-19のものが、好ましく用いられる。

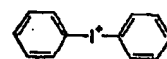
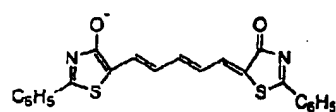
35

36

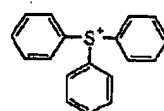
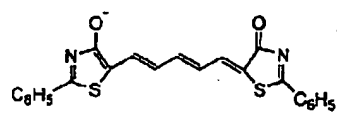
A-5



A-6



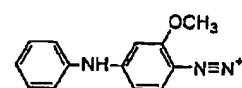
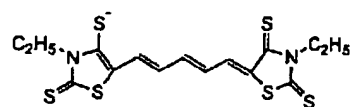
A-7



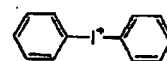
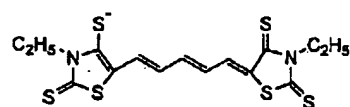
【0101】

* * 【化25】

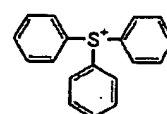
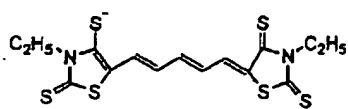
A-8



A-9



A-10

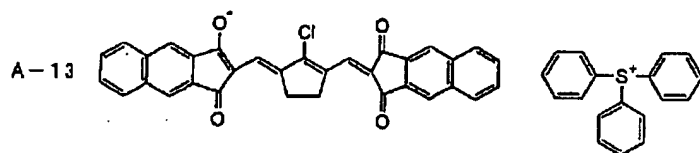
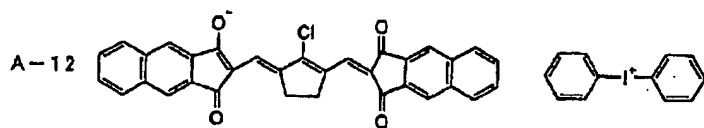
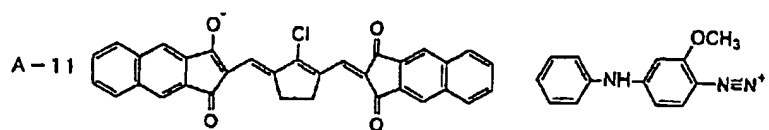


【0102】

【化26】

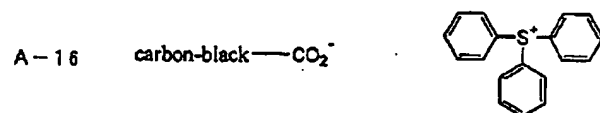
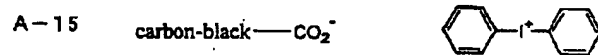
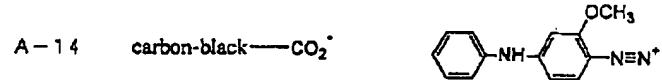
37

38



【0103】

* * 【化27】

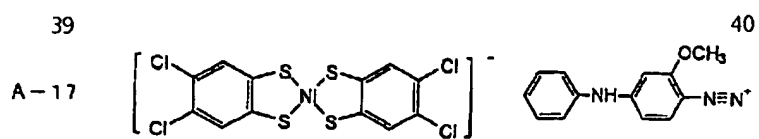


【0104】

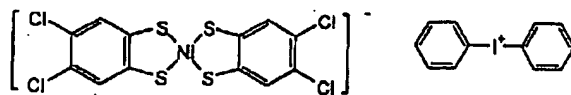
【化28】

39

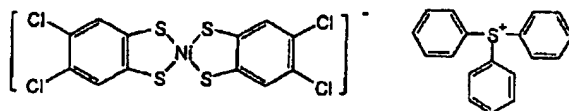
40



A-18



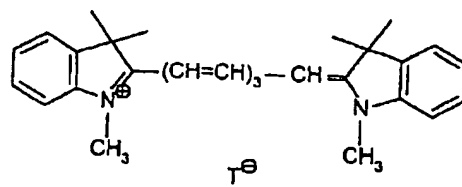
A-19



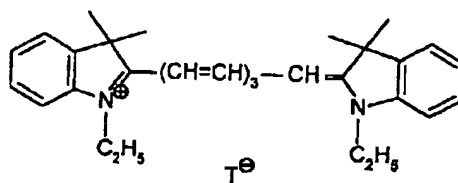
【0105】また、以下のオニウム塩構造を有する赤外線吸収剤も本発明に使用できる。

【0106】
【化29】

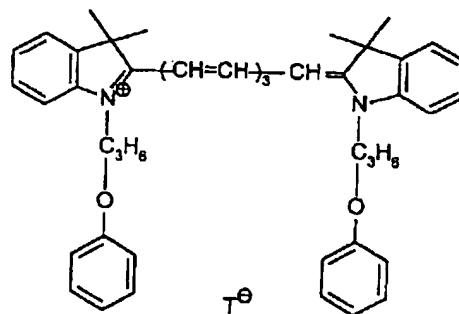
C-1)



C-2)



C-3)



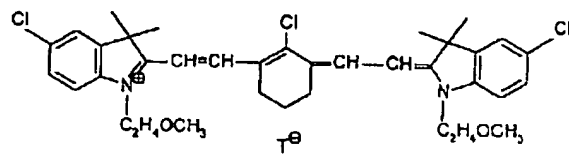
【0107】

【化30】

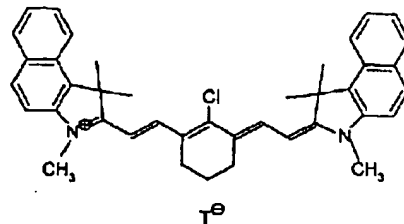
43

44

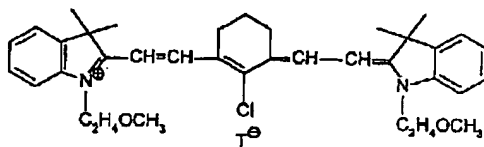
C-4)



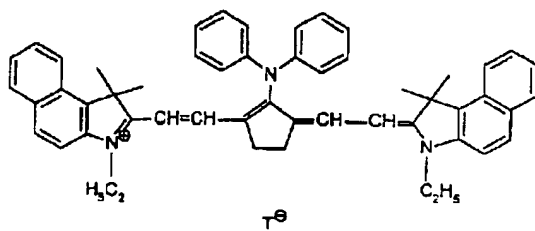
C-5)



C-6)



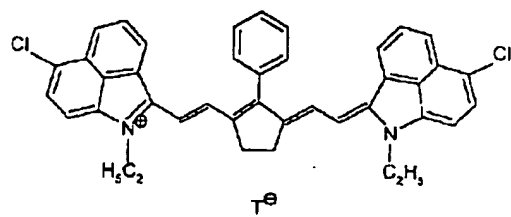
C-7)



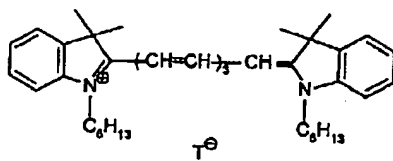
【0108】

【化31】

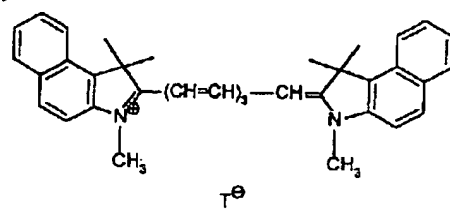
C-8)



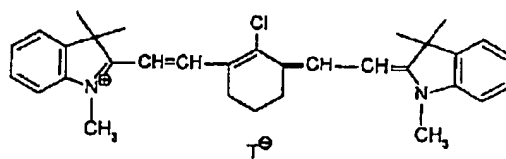
C-9)



C-10)



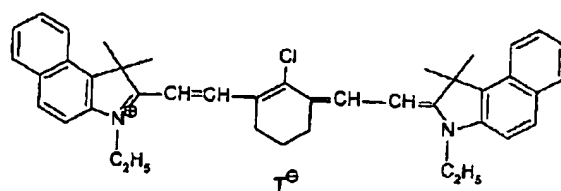
C-11)



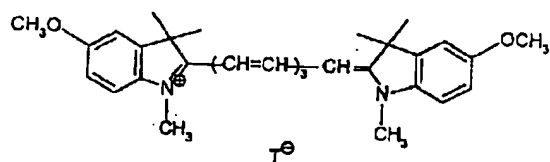
【0109】

【化32】

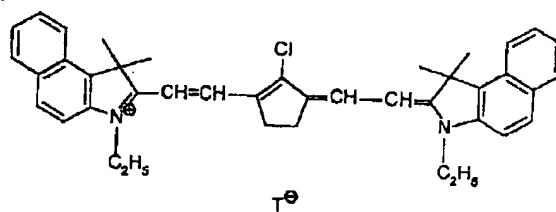
C-12)



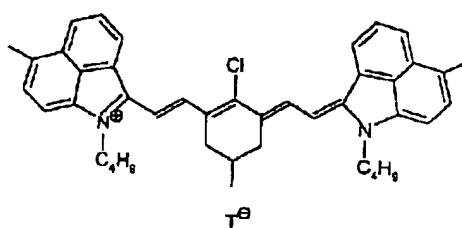
C-13)



C-14)



C-15)



【0110】

【化33】

【0 1 1 1】

【化34】



10



20

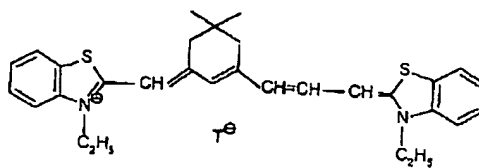


7

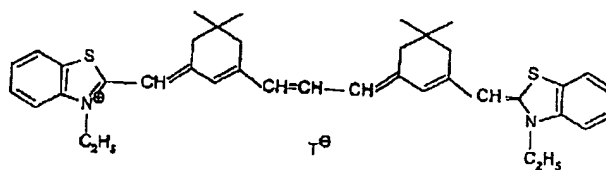
51

52

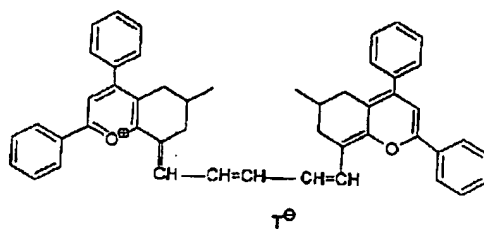
C-20)



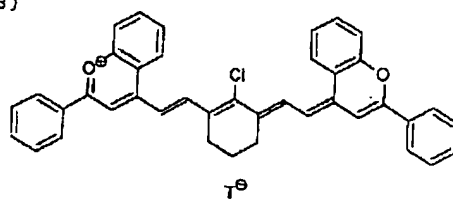
C-21)



C-22)



C-23)



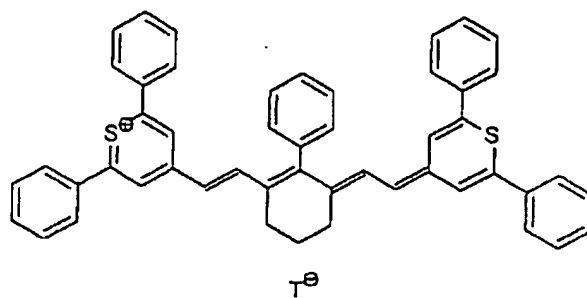
【0112】

【化35】

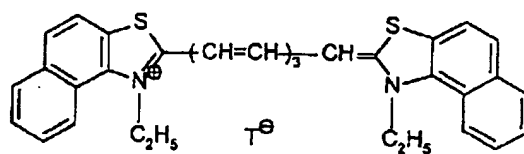
53

54

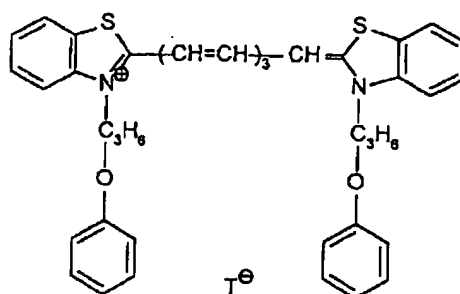
C-24)



C-25)



C-26)



【0113】

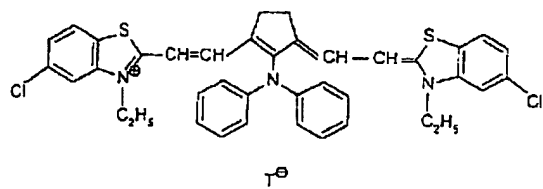
【化36】

55

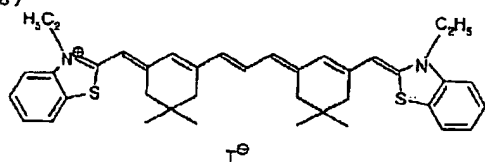
C-27)

【0114】

【化37】

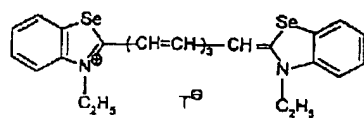


C-28)

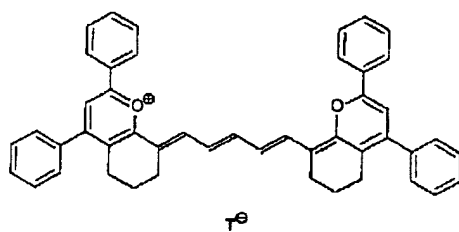


10

C-29)



C-30)



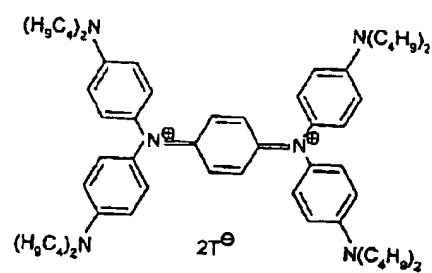
20

The chemical structure is a bis-benzothienyl-substituted cyclohexadiene derivative. It consists of a central cyclohexadiene ring. At the 1-position of the cyclohexadiene ring, there is a chlorine atom (Cl) and a triethylsilyl group (T⁺). At the 2 and 5 positions, there are two benzothienyl groups, each consisting of a benzene ring fused to a thiophene ring. The thiophene rings are connected to the cyclohexadiene ring via their 2-positions. The benzene rings are connected to the thiophene rings via their 5-positions. The triethylsilyl group is represented by a T⁺ symbol.

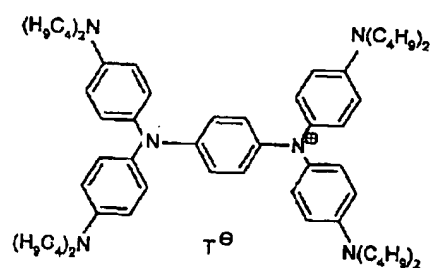
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}^+\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-(CH=CH)}_2\text{-CH-C}_{10}\text{H}_6\text{-N}^+\text{C}_2\text{H}_5$$
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{---N}^{\oplus} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{---} (\text{CH}=\text{CH})_3 \text{---CH}=\begin{array}{c} \diagdown \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \diagdown \end{array} \text{N}^{\oplus}\text{---C}_2\text{H}_5$$
Cc1ccc2c(c1)c(c[nH]2)C(=C)C/C=C/C(=C)C3=CC=CC=C4C(=C3)N(C)C=C4

【化38】

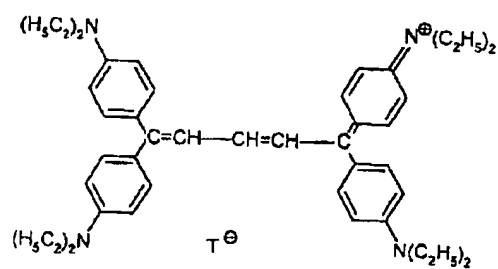
C-35)



C-36)



C-37)



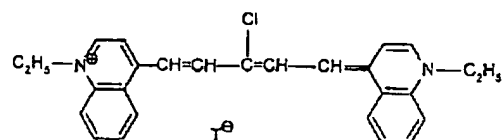
【0116】

【化39】

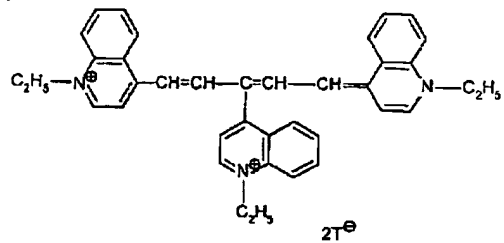
61

62

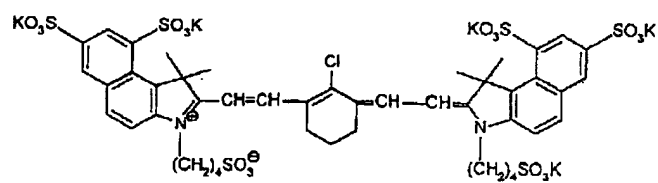
C-38)



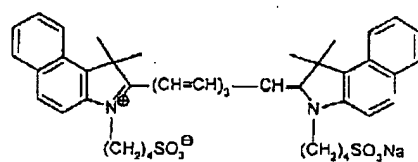
C-39)



C-40)



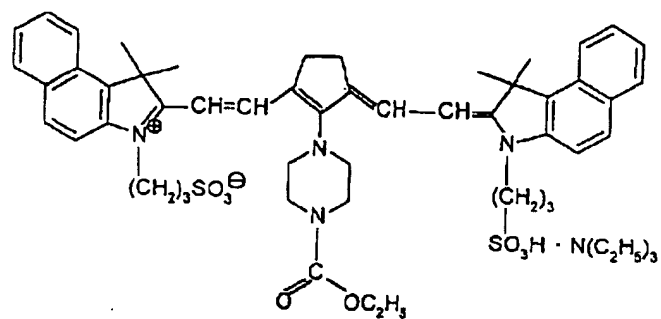
C-41)



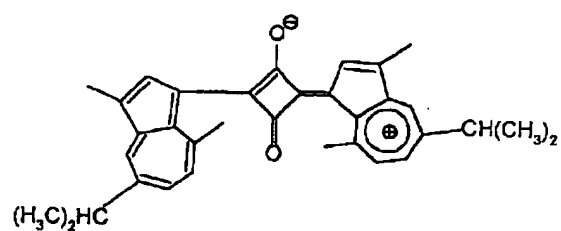
【0117】

【化40】

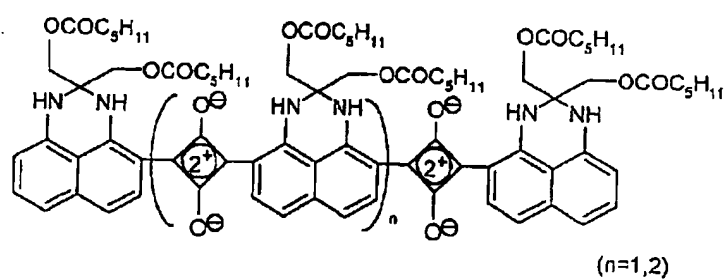
63
C-42)



C-43)

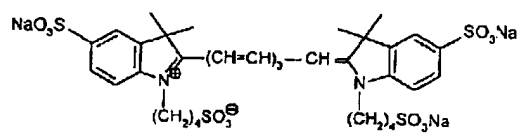


C-44)



【0118】

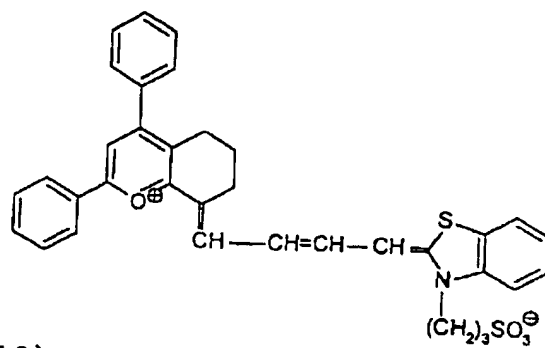
30 【化41】



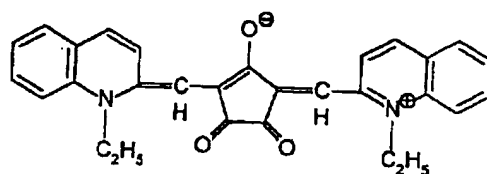
【0119】

【化42】

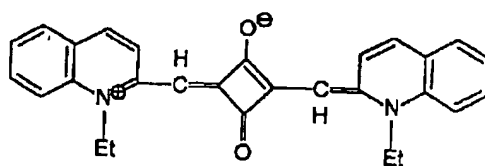
C-49)



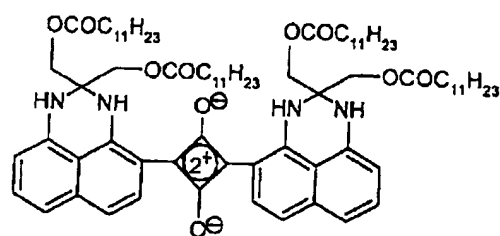
C-50)



C-51)



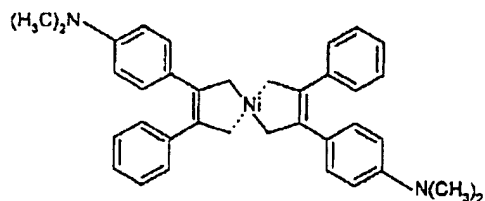
C-52)



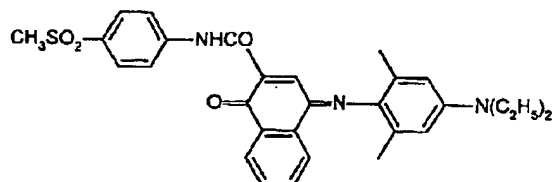
【0120】

【化43】

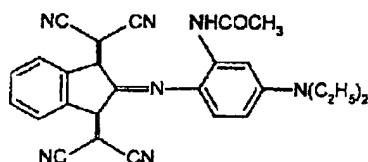
69
C-53)



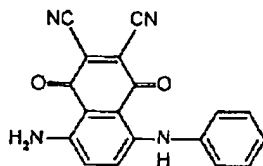
C-54)



C-55)



C-56)



【0121】C-1～C-56の構造式中、T⁻とは、
1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン (F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、ルイス酸アニオン (BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻)、アルキルス
ホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。
ここでいうアルキルとは、炭素原子数が1から20まで
の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具
体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル
基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル
基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、
トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイ
コシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル
基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、
1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキ
シル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シ
クロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることがで
きる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直
鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭
素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ま
しい。また、ここでいうアリールとは、1個のベンゼン
環からなるもの、2又は3個のベンゼン環が縮合環を形
成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成

したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチ
ル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル
基、アセナブテニル基、フルオレニル基、を挙げること
ができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がよ
り好ましい。

【0122】これらの赤外線吸収剤は、第一及び第二層
の各層中に全固形分に対し0.01～50重量%、好ま
しくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.5～1
0重量%添加することができる。染料の添加量が0.0
1重量%未満であると、感度が低くなり、50重量%を
越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0123】本発明の感光感熱記録材料における第一及
び第二層は、さらに感度および現像ラチチュードを向上
させる目的で、他の染料、顔料等を含有することもでき
る。他の染料としては、市販の染料及び例えば「染料便
覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献
に記載されている公知のものが利用できる。具体的に
は、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染
料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシ
アニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メ
チン染料、ジインモニウム染料、アミニウム染料、スク
ワリリウム色素、金属チオレート錯体等の染料が挙げら

れる。

【0124】また、他の顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。例えば、顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0125】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0126】顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0127】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0128】これらの染料又は顔料の第一及び第二層を構成する材料全固形分に対する添加量は、 0.01 ~ 50 重量%が好ましく、更には 0.1 ~ 10 重量%が好ましい。また、染料の場合、特に好ましくは 0.5 ~ 10 重量%であり、顔料の場合、特に好ましくは 1.0 ~ 10 重量%の範囲で第一及び第二層を構成する材料中に添

加することができる。顔料又は染料の添加量が、 0.01 重量%未満であると感度向上効果が十分でなく、また、 50 重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0129】これらの染料または顔料は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。また、上記の染料または顔料の中でも、赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが特に好ましい。また、染料および顔料は、2種以上併用してもよい。

【0130】本発明の感光感熱記録材料における第一及び第二層には、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等は熱分解性物質として作用するので、このような物質を添加すると、画像部の現像液への溶解阻止性を向上させることができるので好ましい。

【0131】上記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として好適なものには、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Ballet al, Polymer, 21, 423 (1980)、または、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、または特開平3-140140号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、または同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、

【0132】J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, No v. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号公報、または特開平2-296514号公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules

s, 14 (5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、または同3, 604, 581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、またはJ. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0133】上記オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリンナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも、特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のようなアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0134】オニウム塩の第一及び第二層を構成する材料全固形分に対する添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。

【0135】また、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。好適な染料として、油性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145

170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）、アイゼンスピロンブルーC-RH（保土ヶ谷化学（株）製）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。

【0136】これらの染料を添加すると、画像形成後の画像部と非画像部の区別が明瞭になるため、添加する方が好ましい。尚、添加量は、第一及び第二層を構成する材料全固形分に対し、0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0137】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することもできる。環状酸無水物としては、米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

【0138】フェノール類としては、ビスフェノールA、*p*-ニトロフェノール、*p*-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0139】有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、*p*-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、*p*-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、*n*-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

【0140】上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の第一及び第二層を構成する材料全固形分中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0141】また、第一及び第二層には、現像条件に対する処理の安定性を向上させるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような

両性界面活性剤を添加することができる。

【0142】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0143】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N、N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0144】上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の第一及び第二層を構成する材料全固形分中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0145】第一及び第二層を構成する材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0146】また、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、特願平7-18120号公報記載のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール化合物、および、特願平9-328937号公報等に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を添加すると、保存安定性の点で好ましい。

【0147】更に、本発明の感光感熱記録材料の第一及び第二層を構成する材料中には、必要に応じて塗膜に柔軟性等を付与するために可塑剤を添加することもできる。例えば、ブチルフタル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等を好適に用いることができる。

【0148】また、本発明の感光感熱記録材料における第一及び第二層を構成する材料中には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全材料の0.01～1重量%さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0149】本発明の感光感熱記録材料は以下の製造方法により製造することができる。感光感熱記録材料は、通常、上記各成分からなる本発明の感光感熱記録材料における第一及び第二層の各層を構成する材料を溶媒に溶かして適当な支持体上に塗布することにより製造する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に第一層としては0.1～5 g/m²が好ましく、第二層としては0.01～3 g/m²が好ましい。

【0150】塗布する方法としては種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて見かけの感度は大になるが、膜の被膜特性は低下する。

【0151】支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

【0152】本発明で使用する支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム

板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、10 僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来から公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

【0153】アルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0154】アルミニウム板は粗面化して用いるが、粗面化するに先立ち、所望により表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理を行うこともできる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0155】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0156】陽極酸化処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化被膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、記録材料の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0157】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム

表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0158】支持体と第一層との間には、必要に応じて、下塗り層を設けることもできる。下塗り層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0159】また、本発明においては、下塗り層に多官能アミン化合物を添加することもできる。この場合上記他の有機化合物とともに下塗り層を形成してもよいし、多官能アミン化合物のみにより下塗り層を形成してもよい。

【0160】この下塗り層は、次のような方法で設けることができる。水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して下塗り層を設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗り層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～

50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、感光感熱記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

【0161】下塗り層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない場合がある。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0162】製造された感光感熱記録材料は、通常、像露光、現像処理を施され、画像を形成する。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとし

てはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー、固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0163】用いる現像液および補充液としては、従来から知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0164】これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂O（Mはアルカリ金属を表す。）の比率と濃度によって

現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0165】更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の記録材料を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および記録材料の画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0166】上記現像液および補充液を用いて現像処理された感光感熱記録材料は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光感熱記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0167】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。本発明の感光感熱記録材料も、この自動現像機にて処理を施すことができるものである。この自動現像機は一般に現像部と後処理部からなり、記録材料を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの記録材料を水平に搬送しながらポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が滴たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって記録材料を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0168】画像露光、現像、水洗および／またはリンスおよび／またはガム引きを施された後、記録材料上に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合は、その不必要な画像部を消去する処置をとることもできる。消去方法としては、例えば、特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置した後に水洗する方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射

したのち現像する方法も利用できる。

【0169】以上の処理を施された記録材料は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができる。耐刷力を向上させる目的で、バーニング処理を施してもよい。記録材料をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、記録材料上に塗布するか、整面液を滴したバット中に記録材料を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後にスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にするとより好ましい。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。

【0170】整面液が塗布された記録材料を乾燥した後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱してもよい。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0171】バーニング処理された記録材料は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来から行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することもできる。

【0172】この様な処理によって得られた記録材料はオフセット印刷機等に組込まれ、用紙等の印刷に用いられる。

【0173】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0174】＜共重合体Aの合成＞攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500mlの三口フラスコに、メタクリル酸31.0g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、混合物を氷水浴で冷却しながら攪拌した。この混合物中に、さらにトリエチルアミン36.4g（0.36モル）を滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下でさらに30分間混合物を攪拌した。

【0175】得られた反応混合物中に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら反応混合物を1時間攪拌した。反応終了後、攪拌する水1リットルの中にこの反応混合物を投入し、30分間攪拌した。

【0176】これを濾過して析出物を採取した後、水5*

β-アラニン

*00mlでスラリーとした後、このスラリーを濾過し、得られた固体を乾燥してN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミドの白色固体を得た（収量46.9g）。

【0177】次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100mlの三口フラスコに、上記により得られたN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド5.04g（0.0210モル）と、メタクリル酸エチル2.05g（0.0180モル）と、アクリロニトリル1.11g（0.021モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド20gとを入れ、湯浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。得られた混合物に、ラジカル重合剤として、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（商品名：V-65、和光純薬（株）製）0.15gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下で2時間混合物を攪拌した。

【0178】この混合物中に、さらにN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド5.04g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び前記「V-65」0.15gの混合物を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに65℃に保ちながら混合物を2時間攪拌した。

【0179】反応終了後、この混合物中にメタノール40gを加え、冷却した後、これを攪拌する水2リットルの中に投入し、得られた混合物を30分間攪拌した後、析出物を濾過により採取し、乾燥して白色固体の共重合体A15gを得た。この共重合体Aの重量平均分子量（ポリスチレン標準）をゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定したところ、53000であった。

【0180】（実施例1~11、比較例1、2）

＜基板の作製＞厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミスー水懸濁液を用いてその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。このアルミニウム板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗した後、さらに20%硝酸中に20秒間浸漬し、再度水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。

【0181】次に、電解質溶液に7%硫酸を用い、電流密度15A/dm²により、前記アルミニウム板上に3g/m²の直流陽極酸化被膜を設け、さらにこのアルミニウム板を水洗、乾燥した後、下記下塗り層用溶液を塗布し、90℃雰囲気下で1分間乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。

＜下塗り層用溶液の調製＞下記化合物を混合し、下塗り層用溶液を調製した。

0.5g

メタノール

95 g

水

5.0 g

【0182】＜第一層の塗布＞次に、下記材料を混合して溶液Aを調製した。この溶液Aを上記処理済みのアルミ

＊ミニウム板に塗布し、塗膜を120℃で1分間乾燥した。第一層の乾燥後の重量は1.2 g/m²であった。

溶液A

表1のアルカリ水可溶性高分子

1.0 g

赤外線吸収剤IR-1

0.10 g

テトラヒドロ無水フタル酸

0.16 g

メガファックF-177

0.05 g

(大日本インキ化学工業(株)製、
フッ素系界面活性剤)

γ-ブチロラクトン

10.0 g

メチルエチルケトン

5.0 g

ビクトリアビュアブルーBOH

0.05 g の対イオンを

1-ナフタレン

スルホン酸にした染料

【0183】＜第二層の塗布＞下記材料を混合して、溶液Bを調整した。この溶液Bを上記の第一層上に塗布

※し、80℃で5分間塗膜を乾燥し、平版印刷原版を得た。乾燥後の第二層の重量は0.3 g/m²であった。

溶液B

表1の極性変換材料

1.0 g

赤外線吸収剤IR-1

0.10 g メガファックF

-177

0.05 g

メチルエチルケトン

15 g

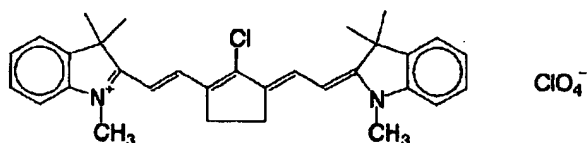
トルエン

10 g

【0184】

★★【化44】

IR-1

ClO₄⁻

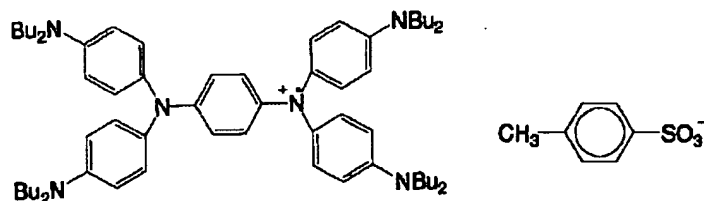
【0185】(実施例12~18、比較例3、4)第一及び第二層の赤外線吸収剤をIR-2に変え、極性変換材料及びアルカリ水可溶性高分子を表1のものに変えた☆

☆以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0186】

【化45】

IR-2



【0187】

【表1】

	第一層	第二層		感 度	現像ラチ チュード	保存安定性	耐 刷
	アルカリ水可溶性高分子	極 性 変 換 材 料 No.	重 量 平 均 分 子 量 (万)				
実施例1	ポリヒドロキシステレン	11	3.1	120	10	15	100
実施例2	ポリヒドロキシステレン	12	1.5	120	5	20	105
実施例3	共重合体A	20	2.1	115	15	15	110
実施例4	共重合体A	32	1.7	120	10	15	115
実施例5	共重合体A	33	1.6	120	10	20	120
実施例6	共重合体A	35	1.5	115	5	15	115
実施例7	ノボラック樹脂	11	1	115	10	15	130
実施例8	ノボラック樹脂	14	1	115	10	20	135
実施例9	ノボラック樹脂	16	1.6	110	15	15	130
実施例10	ノボラック樹脂	18	1.6	115	10	20	130
実施例11	ノボラック樹脂	20	2	115	10	20	130
実施例12	ポリヒドロキシステレン	30	2.1	120	10	15	100
実施例13	ポリヒドロキシステレン	33	1.6	115	10	20	95
実施例14	共重合体A	32	1.7	120	5	15	110
実施例15	共重合体A	33	1.6	115	10	15	110
実施例16	ノボラック樹脂	16	1	110	10	20	130
実施例17	ノボラック樹脂	17	2	115	5	15	135
実施例18	ノボラック樹脂	25	3.4	115	10	10	130
比較例1	ノボラック樹脂	なし		145	30	35	130
比較例2	なし	5	3.1	130	30	15	10
比較例3	ノボラック樹脂	なし		140	35	40	130
比較例4	なし	30	2.1	130	25	10	10

ノボラック樹脂：クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂
(m/p比=6/4、重量平均分子量8500、未反応クレゾール0.5重量%含有)
ポリヒドロキシステレン：リンカーM-S4P、丸善石油社製

【0188】表中、極性変換材料はスルホン酸発生型高分子の例示化合物の番号を示す。

【0189】＜感度及び現像ラチチュードの評価＞得られた平版印刷版を、波長840nmの半導体レーザー（IR-1の場合）又は波長1064nmのYAGレーザー（IR-2の場合）を用いて露光した。どちらのレーザーを用いるかについては、含有する赤外線吸収剤の吸収波長に応じて適宜選択した。露光後、この平版印刷版を富士写真フイルム（株）製現像液DP-4を水で希釈した溶液（DP-4：水=1：6又は1：12）及びリンス液FR-3を水で希釈した溶液（FR-3：水=1：7）を装填した自動現像機（「PSプロセッサ900VR」、富士写真フイルム（株）製）を用いて現像した。

【0190】DP-4：水が1：6の割合の現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求め、感度の指標（mJ/cm²）とした。この測定値（mJ/cm²）が小さい程、平版印刷版の感度が高いことを示す。

【0191】次に、DP-4：水が1：6の割合で希釈した現像液（標準）と、DP-4：水が1：12の割合で希釈した現像液にて得られた非画像部の線幅を測定

し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求め、両者の差を現像ラチチュードの指標とした。その差が小さい程現像ラチチュードが良好であり、20mJ/cm²以下であれば、実用可能なレベルである。

【0192】＜保存安定性の評価＞平版印刷版を温度60℃、湿度45%RHの環境下で3日間保存し、その後、前記と同様の方法でレーザー露光及び現像処理を行い、前記と同様にして感度を求め、前記結果との比較により求めたエネルギー差（mJ/cm²）、即ち、感度の変動を保存安定性の指標とした。この感度の変動が、20mJ/cm²以下であれば、保存安定性は良好であり、実用可能なレベルである。

【0193】＜耐刷性の評価＞小森印刷機（株）印刷スプリントを用いて印刷した時の印刷枚数を実施例1を100とした時の相対枚数で評価した。

【0194】表1から、本実施例の平版印刷版は感度と現像ラチチュードと保存安定性が良好であることがわかる。

【0195】

【発明の効果】本発明の感光感熱記録材料は、感度、及び現像ラチチュードに優れ、しかも長期での保存安定性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/004	5 2 1	B 4 1 M 5/26	S

(72)発明者 國田 一人
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA11 AB03 AC08
 AD03 BH03 CB41 CC11 DA36
 FA17
 2H086 AA05 AA13
 2H096 AA06 BA09 BA13 CA05 EA04
 GA08
 2H111 HA14 HA23 HA35
 2H114 AA04 AA22 AA24 AA30 BA01
 EA01 EA02 FA16 GA03 GA05
 GA06 GA09 GA34 GA38